

УДК: 543.21, 543.7

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ВОЛЬФРАМА В СПЛАВАХ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ, СОДЕРЖАЩИХ НИОБИЙ, ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Е.А.Бабичева**ОАО «ЧМК»**454047, Челябинск, 2-я Павелецкая, 14**sergeymihailov@mechel.ru*

Поступила в редакцию 04 октября 2004 г.

Показана возможность одновременного гравиметрического определения массовой доли вольфрама и ниобия в сплавах на никелевой основе.

Для определения массовой доли примесей в осадке вольфрамовой и ниобиевой кислот применен атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой аргона (АЭС с ИСП).

**Бабичева Евгения Александровна – инженер методической лаборатории ЦАЛ ОАО «ЧМК».**

**Область научных интересов: химический анализ материалов металлургического производства.**

**Автор 1 печатной работы.**

Жаропрочные сплавы, как правило, многокомпонентны и имеют сложный химический состав. На ОАО «ЧМК» выплавляется сплав на никелевой основе типа ХН57ВКЮТМБЛ-ВИ (марка ЖС6У-ВИ), содержащий 9,5 % - 11,0 % вольфрама, 1 % ниобия, 3 % титана, а также хром, алюминий, молибден, кобальт в значительных количествах. Для определения вольфрама имеется стандартная методика выполнения измерений (МВИ) регламентированная ГОСТ 12349-83 [1], в которой гравиметрический метод анализа основан на гидролитическом осаждении соединений вольфрама в присутствии желатина, прокаливании и взвешивании осадка оксида вольфрама (VI). При этом последний проверяют на присутствие следующих примесей: оксидов железа (III), титана (IV), хрома (VI), молибдена (IV), ванадия (V), ниобия (V), тантала (V). Массовую долю примесей определяют гравиметрическим и титриметрическими методами. Определение массовой доли каждого компонента примесей требует значительных затрат рабочего времени, а также дорогостоящих реактивов: диантипирилметана, дифенилкарбазида и др.

Целью настоящей работы является разработка методики определения массовой доли вольфрама гравиметрическим методом с учетом определения массовой доли примесей атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой аргона, а также изучение возможности одновременного определения массовой доли ниобия.

При гидролитическом осаждении вольфрама происходит частичное соосаждение железа, ванадия, хрома, молибдена и других элементов. Ниобий в этих условиях осаждается значитель-

но, что снижает точность определения массовой доли вольфрама.

Для одновременного определения массовой доли вольфрама и ниобия в сплавах марки ЖС6У-ВИ предложен следующий алгоритм выполнения измерений.

Осадок вольфрамовой и ниобиевой кислот, полученный гидролитическим осаждением, прокаливают, взвешивают и сплавляют с пирокислотным калием и выщелачивают плав в растворе винной кислоты. Полученный раствор используют для определения массовой доли ниобия и остальных примесей методом АЭС с ИСП [2].

Вольфрамовая кислота нерастворима в сильных кислотах, но отделение её никогда не бывает количественным [3]. Например, молибден, содержащийся во многих сплавах, может образовывать с вольфрамом смешанные растворимые комплексы типа  $H_7[P(W_2O_7)_3(Mo_2O_7)_3]$ .

В связи с этим проводят определение остаточных количеств вольфрама в фильтрате, полученном после отделения вольфрамовой кислоты.

В ГОСТ 12349-83 для удерживания вольфрама в растворе рекомендуется вносить небольшое количество ортофосфорной кислоты. Однако, в процессе работы с титансодержащими сплавами было установлено, что при добавлении ортофосфорной кислоты выпадает белый аморфный осадок фосфата титана, сорбирующий на поверхности соединения вольфрама и ниобия, вследствие чего результаты определения массовой доли этих элементов в фильтрате занижаются. Поэтому в сплавах, содержащих титан, вместо ортофосфорной кислоты предлагаем применение фтористого аммония. При добавлении к фильтрату 10,0 см<sup>3</sup> раствора фтористого аммония с массовой концентрацией 150 г/дм<sup>3</sup> вольфрам, ниобий и титан надежно удерживаются в растворе. Определение массовой доли вольфрама и ниобия также проводят методом АЭС с ИСП.

### Выполнение измерений

Навеску пробы массой 1-2 г стали или сплава помещают в стакан вместимостью 600 см<sup>3</sup> и растворяют в 60-80 см<sup>3</sup> смеси соляной и азотной кислот, взятых в соотношении от 8:1 до 16:1. Растворение проводят при умеренном нагревании, чтобы исключить прилипание вольфрамовой кислоты к стенкам стакана. Затем раствор нагревают до кипения, приливают 10-15 см<sup>3</sup> азотной кислоты и нагревают до выделения желтого осадка вольфрамовой кислоты. Если осадок сохраняет зеленый цвет, приливают ещё 5-10 см<sup>3</sup> азотной кислоты и продолжают нагревание.

Раствор выпаривают до объема, равного 10-15 см<sup>3</sup>, приливают при перемешивании 5 см<sup>3</sup> разбавленной 1:1 соляной кислоты и горячей воды до объема 150 см<sup>3</sup>, снова нагревают до кипения, приливают 20 см<sup>3</sup> раствора желатина с массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> и выдерживают в теплом месте в течение 1-2 ч. (При массовой доле молибдена более 1 %, раствор выдерживают в течение 12 ч для более полного выделения вольфрамовой кислоты).

Осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают на плотном фильтре, промывают 10-12 раз разбавленной 1:100 горячей соляной кислотой. Фильтрат используют для определения массовой доли оставшегося в растворе вольфрама.

Осадок помещают в прокаленный до постоянной массы платиновый тигель, остатки вольфрамовой кислоты, приставшие к стенкам стакана, оттирают кусочком фильтра, смоченным разбавленным 1:2 раствором аммиака, и присоединяют к основному осадку в платиновом тигле.

Осадок высушивают, озоляют, отгоняют кремний, прокаливают при температуре  $(800 \pm 50)^\circ\text{C}$  до постоянной массы и взвешивают осадок оксидов вольфрама (IV), ниобия (V) и примесей элементов.

Далее осадок сплавляют с 5 г пирокислотного калия, плав растворяют в 30 см<sup>3</sup> раствора винной кислоты с массовой концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup>, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки. Полученный раствор используют для определения массовой доли примесей: ниобия, хрома, молибдена, титана, железа, ванадия и других элементов атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой аргона.

К фильтрату, оставшемуся после отделения вольфрамовой и ниобиевой кислот, приливают 5 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты или 10 см<sup>3</sup> раствора фтористого аммония с массовой концентрацией 150 г/дм<sup>3</sup>, если сталь или сплав содержит титан. Затем приливают 20 см<sup>3</sup> разбавленной 1:1 серной кислоты и выпаривают раствор до её паров. Охлажденные соли перерастворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и используют для определения массовой доли ниобия и вольфрама атомно-эмиссионным методом.

Массовую долю элементов определяют по градуировочным графикам. Градуировочные графики строят по стандартным растворам элементов. Массовую долю ниобия определяют как сумму массовой доли элемента в фильтрате и в осадке. Массовую долю вольфрама определяют также,

суммируя массовую долю элемента в фильтрате и в осадке, с учетом массовой доли примесных элементов согласно приведенной выше методике.

По предложенной методике были проанализи-

зированы ГСО, синтетические смеси (ГСО Н8в, Н14в со стандартным раствором ниобия) и пробы сплавов, результаты измерений приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Результаты определения массовой доли вольфрама

Номер ГСО, СС, пробы	Принятое опорное значение массовой доли вольфрама, %	Массовая доля вольфрама в фильтрате, %	Массовая доля вольфрама в осадке, %	Суммарное значение массовой доли вольфрама, %	$S_{r,m}$	$S_m$	$\Theta$
Н 9в	3,07	0,03	3,10	3,13	0,049	0,11	0,06
Н 8в	6,05	0,15	5,97	6,12	*	*	0,07
СС 1	13,47	0,11	13,41	13,52	0,083	0,11	0,05
Проба сплава ЖС6У		0,09	10,27	10,36	*	*	*
СС 2	8,26	0,15	8,09	8,24	*	*	*

$S_{r,m}$  - среднее квадратичное отклонение, характеризующее повторяемость единичного анализа (параллельных определений);

$S_m$  - среднее квадратичное отклонение, характеризующее разброс средних арифметических результатов единичного анализа относительно общего среднего значения;

\* - количество результатов измерений недостаточно для статистического анализа;

И - оценка систематической погрешности методики анализа, она незначима на фоне случайного разброса.

Таблица 2

Результаты определения массовой доли ниобия

Номер ГСО, СС	Принятое опорное значение массовой доли ниобия, %	Массовая доля ниобия в фильтрате, %	Массовая доля ниобия в осадке, %	Суммарное значение массовой доли ниобия, %
Н 9в	0,82	0,12	0,69	0,81
СС 3	0,50	0,03	0,41	0,49
СС 4	0,50	0,10	0,38	0,48

Таким образом, доказана возможность одновременного определения массовой доли вольфрама и ниобия в сплавах с массовой долей ниобия до 1 % гравиметрическим методом.

Атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой аргона применен для опре-

деления массовой доли примесей в осадке вольфрамовой и ниобиевой кислот.

Разработан проект нормативного документа на МВИ массовой доли вольфрама гравиметрическим методом в легированных сталях и сплавах на никелевой основе, содержащих ниобий.

#### ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 12349-83. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения вольфрама. М.: Издательство стандартов, 1989. 21с.
- Нормативный документ предприятия НДП МХ 335-2001. Стали углеродистые, легированные и сплавы. Определение массовой доли алюминия, ванадия, вольфрама, железа, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, ниобия, титана, хрома и висмута. Атомно-эмиссионный метод.
- Гиллебранд В.Ф. Практическое руководство по не-

- органическому анализу / В.Ф.Гиллебранд, Г.Э.Лендель, Г.А.Брайт, Д.И.Гофман. М.: Госхимиздат, 1960. 1016 с.
- Мухина З.С. Методы анализа металлов и сплавов / З.С.Мухина, Е.И.Никитина, Л.М.Буданова, Р.С.Володарская, Л.Я.Поляк, А.А.Тихонова. М.: Оборонгиз, 1959. 588 с.
- Алексеев В.Н. Количественный анализ.: М.: Химия, 1972. 504 с.
- Степин В.В. Анализ черных металлов и сплавов / В.В.Степин, В.И.Курбатова, Н.Д.Федорова. М.:Металлургия, 1980. 272 с.

\* \* \* \* \*

#### METHOD FOR GRAVIMETRIC DETERMINATION OF TUNGSTEN IN NICKEL ALLOYS IN PRESENCE OF NIOBIUM

Babicheva E.A.

It is shown that the gravimetric determination can be used for contents of tungsten and niobium in nickel alloys.

The method of atomic-emission spectrometry with ICP is used in the analysis of admixtures in tungsten and niobium acids precipitate.